

DERWENT-ACC-NO: 1978-44751A

DERWENT-WEEK: 200392

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Etching piezoelectric oxide single crystal layer - using etching soln. comprising aq. hydrofluoric acid, sulphuric acid and hydrogen peroxide soln.

PATENT-ASSIGNEE: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO[TOKE]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0126245 (October 22, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 53052085 A</u>	May 12, 1978	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C23F001/00, H01L041/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53052085A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises first preparing an etching soln. comprising (a) 20-80 vol. % HF aq. soln., (b) 10-80 vol. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; and (c) 10-80 vol. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soln.

S3In. is then used to polish or wash the surface of the single crystal body. The piezoelectric single crystal is of LiTaO<sub>3</sub>. Process is applied to a filter for use in a television receiver.

TITLE-TERMS: ETCH PIEZOELECTRIC OXIDE SINGLE CRYSTAL LAYER ETCH SOLUTION  
COMPRIZE AQUEOUS HYDROFLUORIC ACID SULPHURIC ACID HYDROGEN PEROXIDE  
SOLUTION

ADDL-INDEXING-TERMS:

FILTER TELEVISION RECEIVE

DERWENT-CLASS: E31 L03 U12 V06

CPI-CODES: E35-N; L02-G07B; L03-D01B; L03-D03C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A103 A940 A980 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804  
C801 A137 A155 A600 N100 Q334 Q451 Q454 M720 M411  
M902

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A103 A137 A155 A600 A657 A672 A673 A674 A675 A676  
A677 A679 A940 A980 A990 C108 C730 C801 C802 C803  
C804 C805 C807 M411 M720 M903 N100 Q334 Q451 Q454

## 公開特許公報

昭53—52085

⑯Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 L 41/22  
C 23 F 1/00

識別記号

⑰日本分類  
100 B 1  
62 C 0  
12 A 62

庁内整理番号  
6824—54  
2112—57  
7109—42

⑲公開 昭和53年(1978)5月12日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全3頁)

## ④酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法

⑤特 願 昭51—126245

⑥出 願 昭51(1976)10月22日

⑦發明者 福田承生

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内  
同 福田勝義

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑧發明者 平野均

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑨出願人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑩代理人 弁理士 富岡章 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 酸化物圧電体単結晶ウエハーの表面をエッチングにより研磨又は洗浄するに際し、前記エッチングのためのエッティング液としてエッティング溶液に過酸化水素水を混合させたものを用いることを特徴とする酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法。

(2) 前記エッティング液は容積割合で過酸水溶液20乃至80%、硫酸10%乃至80%、過酸化水素水10乃至80%含むものである特許請求の範囲第1項記載の酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法。

(3) 前記酸化物圧電体単結晶はタンタル酸リチウムである特許請求の範囲第1項記載の酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法に関する。

本発明者はテレビジョン受像機用表面波PLIFフィルターの基板としてLiTaO<sub>3</sub>が優れていることを見出し開発している。

この場合X面のウエハーの一面を鏡面研磨を行い、この面に入出力インターディジタル電極を形成する。しかし、この面に前記研磨の残り微粉末が付着しているが多く、従来この洗浄には次のような方法がある。

I. トリクレン、アセトン、王水、純水の順で洗浄する方法

II. トリクレン、アセトン、王水、純水で洗浄するが、純水洗浄中に微粉末をこすりおとす方法。

III. トリクレン、アセトン、純水洗浄の他、ソノクリン等の中性洗剤を使用して洗浄する方法。さらに具体的な方法を列記すると

I の方法では

① トリクレンボイル中に10分放置

- ② トリクレン超音波中に 5 分放置
- ③ トリクレンボイル中に 10 分放置
- ④ トリクレン超音波を 5 分照射
- ⑤ アセトン超音波を 5 分照射
- ⑥ 純水流水中に 5 分放置
- ⑦ 王水ボイルを 10 分処理
- ⑧ 純水流水中に 10 分放置
- ⑨ スピンナー乾燥を 8 分行い

計 68 分の工程時間を使う。

【の方法は】の方法中⑥の工程中純水流水中でウエハー面をスポンジ等でこすつて微粉末をとり除く方法である。

【の洗浄方法は次の通りである。

- ① トリクレン中に 10 分間放置
- ② トリクレンボイル中に 10 分間放置
- ③ トリクレン超音波中に 10 分間放置
- ④ トリクレン蒸気を 10 分間ふきつける。
- ⑤ 洗浄液(ソノクレン 100cc, 純水 2000cc) 中、超音波中に 5 分間放置
- ⑥ 純水流水中に 5 分間放置

水を混在させたものを用いることにより短時間に良好な研磨又は洗浄を行なうようにした酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法を提供するものである。

次に本発明方法の実施例により具体的に説明する。

タンタル酸リチュームなどの酸化物圧電体の基体の表面のエッティングに際しエッチャントに弗硝酸(弗酸と硝酸の混合液)又は弗酸と硫酸の混合液を使うと、基体の表面はなめらかにエッチャされずに短時間では細かい研磨きずが拡大されウエハ一面に出る。エッティング時間を多くするとエッヂビット或はエッヂヒロツクが出て、表面が凸凹になつてしまふ。従つて基体表面のよどれは消すになるが、表面が凸凹により使いものにならなくなる。本発明は表面のよどれがとれ、しかも研磨きずやエッヂバターンが出ない、エッヂチャント及びエッティング条件をして弗酸と硫酸と過酸化水素を含んだ混合液を用いてエッティングすることを特徴とする。

- ⑦ 洗浄液(NCW-601 100cc, NaOH 5g, 純水 10l)を 5 分間ふきつける。
- ⑧ 純水流水中、超音波中に 20 分間放置
- ⑨ スピンナー乾燥を 3 分間行い

計 78 分の工程時間を要する。

これらの洗浄方法では【の方法が最もよく微粉末がそれウェハー表面がきれいになるが、しかし擦るときにウェハーが割れたり表面に傷がついたりするなどの欠点があり実際には約 1 割は使用不能になつてしまう。

【、】の洗浄方法では表面の傷やクラックはないが、微粉末等のよどれが充分にとれないことがある。

【、】の洗浄方法に共通した欠点としてはプロセス工程が多すぎること、又時間的に長時間かかることがある。

本発明は上記点に鑑みなされたもので酸化物圧電体単結晶ウエハーの表面をエッティングにより研磨又は洗浄するに際し、前記エッティングのためのエッティング液としてエッティング溶液に過酸化水素

過酸化水素を入れた効果としては

- ① 硫酸が過酸化水素で活性化される。
- ② 過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)からO<sub>2</sub>が発生されるがこの発生に伴い洗浄作用がおきる。
- ③ 過酸化水素水を入れることによりHF; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のエッティング速度を減少させる。

などの作用を有する。

HF; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の割合としては実験した結果次のような割合が適当であることを見出した。

容積割合で	弗酸水溶液	20~80%
	(49%重量)	
	硫酸	10~80%
	過酸化水素水	10~80%

上記の割合を上記の範囲内でえた場合、エッティング時間を適当に選び最適条件にすればよい。ただし、上記の範囲から割合がはずれた場合は前記の作用効果が得られなくなる。

実施例 1. 大きさ例えば 60mm × 350μ のタンタル酸リチューム単結晶の X 板ウエハーの一面を鏡面研磨した試料を次のような工程により

洗浄を行う。

① 工程 弗酸(49%HF水溶液)50cc:

硫酸50cc:過酸化水素水40ccの混合エッチャント中で5分間エッティングを行う。

② 工程 純水流水中の超音波穿孔気中で10分間洗浄を行う。

③ 工程 スピンナー乾燥を3分行う。

上記の3つの工程で有機物のよどれ、研磨残りの微粉末がとれ、しかも表面エッティングによるきず或はエッチバターンは全く見られなかつた。

実施例2. 大きさ例えば $60\text{mm}\phi \times 350\mu\text{m}$ のニオブ酸リチウム単結晶のX板ウエハーの一面を鏡面研磨した試料を次のような工程により洗浄を行う。

①の工程 弗酸(49%HF水溶液)60cc:

硫酸40cc:過酸化水素中40ccの混合液エッチャント中で1分間エッティングを行う。

②の工程 純水流水中の超音波中で10分間洗浄を行う。

③の工程 スピンナー乾燥を8分行う。

上記の3つの工程で有機物よどれ、研磨残りの微粉末がとれ、しかも表面エッティングによるきず或はエッチバターンは全く見られなかつた。

実施例3. 上記実施例と同じ条件でエッティングを行い、その際①②工程を超音波中で行い、②の行程を5分間にした。実施例2と同様良好な結果が得られた。

以上説明したようにこの本発明実施例によれば次のような効果が得られる。

- 従来の1, 2, 3のいずれの方法でも1時間以上時間がかかるが、本発明方法では約15分以下で出来るので時間は従来の $\frac{1}{4}$ 以下になる。

- 従来の1, 2, 3のいずれの方法でも少なくとも約10行程かかるが、本発明方法では2工程ですむので、工程数が従来の $\frac{1}{4}$ 以下になる。

- 従来の方法ではウエハー表面を完全にきれいにするためには1の方法が最もよくその場合ウエハーの損失が約1割生じたが、本発明方法ではウエハーの損失なくしかも1の方法と同程度に

表面がきれいになつた。

- 従来の方法ではウエハーを洗浄するだけであるが、本発明方法ではエッティング作用があるのでウエハー表面のはさい歯の一部がとり除かれるので電子特性が安定する。

なお上記実施例ではエッティング溶液として少なくともHFとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からなるものについて説明したが、その他にHNO<sub>3</sub>, HCl等の酸を若干入れても、そのエッチャントの主作用効果が変化ないときはそれらの酸を含んでエッティングしてもよい。

さらにアンモニア水等他の溶液をエッティング液に入れてもそのエッチャントの主作用効果に変化ないときは、それらの物質を含んだエッチャントを用いてもよい。

(6628) 代理人 弁理士 高岡 章  
(ほか 1名)